

**ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE USING THE SAME**

**Publication number:** JP2002066329

**Publication date:** 2002-03-05

**Inventor:** YOSHIDA OSAMU; MURAKITA YOSHIYUKI; OKADA HISANORI; YAMAMOTO TOSHIHIDE

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

- international: **B01J31/22; C07B61/00; C07C2/34; C07C11/107; C08F4/69; C08F10/00; C08F10/02; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F10/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; B01J31/22; C07C2/34; C07C11/107; C08F4/69; C08F10/02**

- European:

**Application number:** JP20000263249 20000828

**Priority number(s):** JP20000263249 20000828

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002066329**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently produce 1-hexene from ethylene with high selectivity.

**SOLUTION:** A catalyst is used comprising a chromium complex with a coordinated neutral multidentate ligand having a tripod type structure represented by the formula:  $ACrB_n$  (where  $n$  is an integer of 1-3; A is the neutral multidentate ligand having a tripod type structure; Cr is a chromium atom; and B is one or more selected from the group comprising a hydrogen atom, halogen atoms and linear or branched alkyl groups), an alkyl-metal compound and an amine compound or an amido compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-66329

(P2002-66329A)

(43) 公開日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 2/34		C 0 7 C 2/34	4 H 0 0 6
11/107		11/107	4 H 0 3 9
C 0 8 F 4/69		C 0 8 F 4/69	4 J 0 2 8
10/02		10/02	

審査請求 本請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-263249(P2000-263249)

(71) 出願人 000033300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(22) 出願日 平成12年8月28日(2000.8.28)

(72) 発明者 吉田 純

三重県桑名市新西方5-304

(72) 発明者 村北 栄之

三重県四日市市別名3-4-1

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市重板町386-1

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3-5-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法

## (57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 一般式  $A-Cr-B_n$  (式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表す。) で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

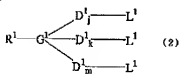
【請求項1】下記一般式(1)

$ACrB_n$  (1)

(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物からなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、下記一般式(2)

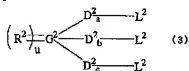
【化1】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D<sup>j</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有しているもよい2個の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素、R<sup>1</sup>は水素基、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアリール基を表す。)

または下記一般式(3)

【化2】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有しているもよい2個の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素またはリン、R<sup>2</sup>は酸素またはイオウを表す。)で示される三座配位子であることを特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】三脚型構造を有する中性の多座配位子が  $racia1$  に配位したクロム錯体を用いることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項4】アルキル金属化合物が、下記一般式(4)

$R_pMX_q$  (4)

(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる

1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】アミン化合物またはアミド化合物が、炭素数3～30を有する炭化水素系で構成され3置換の窒素原子を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、及びその触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物及び酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシン及び/またはスチビンの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの錯体錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはピロリシ(ピラリル)ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点がある。また、触媒の構成成分であるポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(アルミノキサンとも称する)は、アルキルアルミニウムと水を反応させて得られる重合体であるため、一定の品質を有するポリヒドロカルビルアルミニウム

ムオキシドの合成が難しい。それ故、エチレンの三量化反応においても再現性のよい反応を行うことができないという問題があった。

【0005】特開平6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反応終了後は着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物、即ちマレイミドを用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、しかも、マレイミドは入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0006】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、再現性よく合成することできないアルミノキサンを用いなければいけないという問題があった。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多ばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【0007】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒、及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いた高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち本発明は、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物からなるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0011】本発明においては、エチレンの三量化触媒

を構成する一成分として、下記一般式(1)

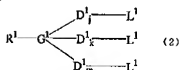


(式中、nは1〜3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を用いられる。

【0012】ここで、クロム錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0013】

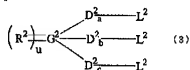
【化3】



【0014】(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0〜6の整数である。D<sup>1</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素、R<sup>1</sup>は水素基、炭素数1〜10のアルキル基または炭素数1〜10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【0015】

【化4】



【0016】(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0〜6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素またはリン、R<sup>2</sup>は酸素またはイオウを表す。)で示される三座配位子が好適なものとして挙げられる。

【0017】上記一般式(2)及び(3)において、D<sup>1</sup>及びD<sup>2</sup>としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0018】一般式(2)及び(3)において、L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>で示される周期表14族、15族、16族または

17族元素を含有する置換基は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリチオ基等のトリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0019】また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ヒリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等の周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基類が挙げられる。これら複素環基類の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0020】一般式(2)におけるR<sup>1</sup>は特に限定されるものではないが、例えば、水素基類、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンジル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1~10のアルキル基類またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数1~10のアリール基類が挙げられる。

【0021】上記一般式(2)及び(3)で示される三脚型構造を有する中性の三座配位子は特に限定されるものではないが、例えば、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子としては、トリス(メトキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)プロパン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)ブタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(プロポキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタン等の含酸素三座配位子類、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(フェニルチオメチル)エタン等の含イオウ三座配位子類、1, 1, 1-トリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の含窒素三座配位子類、1, 1, 1-トリス(ジフェニル

ホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン等の含リン三座配位子類が挙げられる。

【0022】さらに、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基を持つ多座配位子としては、トリフルルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-プロピル-2-フリル)メタン、1, 1, 1-トリフルルエタン、トリフルルアミン、トリフルルホスフィン、トリフルルホスフィンオキシド等の含酸素三座配位子類、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ三座配位子類、トリス(ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス(2-ピリジル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタン、トリス(2-ピリジル)アミン、トリス(2-ピリジル)ホスフィン、トリス(2-ピリジル)ホスフィンオキシド、トリス(2-ピリジル)ヒドロキシメタン、トリス(1-イミダゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が挙げられる。

【0023】本発明において、上記一般式(1)のBで用いられるハロゲン原子は特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。また、直鎖または分岐状のアルキル基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基等が挙げられる。

【0024】上記一般式(1)で示されるクロム錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(メトキシメチル)メタンクロム(ベンジル)ジクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリフルルメタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)

I)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ヒドリ)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ベンジル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(エチル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリベンジル(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンクロムトリクロライド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(3-メチルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)等が挙げられる。

【0025】これらのうち触媒活性の面から、一般式(1)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子としては、複素環系を持つ含窒素三座配位子類が好ましく用いられ、より好ましくはトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンが用いられる。また、Bとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。さらに好ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体としては、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)等が用いられる。

【0026】本発明において、上記の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、多座配位子とクロム化合物とから知数の錯体形成法【例えば、Inorg. Chem., 25, 1080 (1986)等】により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、臭化クロム(III)、臭化クロム(II)、ヨウ化クロム(III)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、フッ化クロム(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(III)、トリス(1, 4-ジオキサン)クロムトリクロライド(III)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライド(III)、トリス(ピリジン)クロムトリクロ

ライド(III)等が挙げられる。

【0027】前記の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用し得るものならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0028】また、錯体形成反応は、-80℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは20～200℃である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分～48時間、好ましくは5分～24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0029】さらに別添合成法として、上記の方法により合成した三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロムハロゲン錯体を原料に、アルキル金属化合物や金属ヒドリド化合物を溶媒中で反応させて、本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を合成してもよい。

【0030】多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレンの三量体触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒除去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0031】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学選書 有機金属化学—基礎と応用—143頁(裳華房)】。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0032】本発明において使用されるアルキル金属化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は $1 \sim 3$ である。 $M$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、 $R$ は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X$ は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0033】上記一般式(4)において、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基またはフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0034】なお、上記一般式(4)において、 $M$ が $Al$ で、 $p$ と $q$ がそれぞれ1、5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_1R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0035】上記一般式(4)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $s$ -ブチルリチウム、 $t$ -ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルプロルマグネシウム、エチルクロルマグネシウム、エチルプロルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ $n$ -オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち大半の

容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。アルキル金属化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して $0.1 \sim 10000$ 当量であり、好ましくは $3 \sim 3000$ 当量、より好ましくは $5 \sim 2000$ 当量である。

【0036】本発明において用いられるアミン化合物またはアミド化合物は特に限定されるものではないが、炭化水素系で構成される3置換の窒素原子を1個以上有し、炭素数 $3 \sim 30$ を有する化合物が好適なものとしてあげられる。具体的には、特に限定されるものではないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、 $N$ -メチルインドール、 $N$ -エチルインドール、 $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -エチルマレイミド、 $N$ -ノルマルプロピルマレイミド、 $N$ -イソプロピルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -ビニルマレイミド、 $N$ -tert-ブチルマレイミド、2,6-ジメチルピリジン、 $N$ -メチルアザリジン、4-( $N$ , $N$ -ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)、1,8-ビス( $N$ , $N$ -ジメチルアミノ)ナフレン(Proton Sponge)、 $N$ -メチルピロール、3,5-ジメチル- $N$ -メチルピロール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン-5(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、 $N$ -フェニルピロール、 $N$ -エチルピロール、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン、21H,23H-ポルフィン、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、2,9H,31H-フタロシアニン等があげられ、好ましくは上記のマレイミド類、ピリジン類、及び橋頭構造を有するアミン類があげられる。更に、これらアミン化合物またはアミド化合物は単独のみならず、二種以上を用いることも可能であり、使用量はクロム錯体に対して $0.1 \sim 10000$ 等量であり、好ましくは $1 \sim 5000$ 等量、より好ましくは $3 \sim 1000$ 等量を用いたとき、高い触媒活性を発現する。

【0037】本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物からなるエチレンの三量体触媒は、前記のクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0038】この触媒を調製する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1あたり $0.00$

1マイクロモル〜100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル〜10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0039】また、前記のクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物を接触させる際の温度は $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。接触時間は特に制限されず、1分〜24時間、好ましくは2分〜2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0040】本発明のエチレンの三量化反応は、前記のクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、クロム錯体とアルキル金属化合物及びアミン化合物またはアミド化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、またはクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。なお、これらの混合順序は特に制限されない。

【0041】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ であるが、好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で $0.01\sim 3000\text{ kg/cm}^2$ であり、好ましくは $0.1\sim 300\text{ kg/cm}^2$ である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒〜6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、

ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレン三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0042】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した腐蝕性触媒は公知の脱処理方法、例えば、水またはアルコール水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の速心分離法や1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

#### 【0043】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概型を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ヌジオール法で測定した。

【0045】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液中に含まれる炭素数4〜8の生成物の定量は、GLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $280^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $280^{\circ}\text{C}$ に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.0\mu\text{L}$ 注入した後、カラムの温度を $40^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ まで昇温することにより行った。

【0046】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $300^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $300^{\circ}\text{C}$ に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.5\mu\text{L}$ 注入した後、カラムの温度を $50^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ まで昇温することにより行った。

【0047】気体中に含まれる生成物は、クロムバック製  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $200^{\circ}\text{C}$ 及び分析温度 $120^{\circ}\text{C}$ に設定し、絶対検量法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を $0.2\text{ mL}$ 注入することにより行った。



## 【0048】参考例1

内容積100mLのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン 126mg、トリス(テトラヒドロフラン)クロマトクロライド(III) 143mg、テトラヒドロフラン20mLを加え、窒素雰囲気下で12時間攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロマトクロライド(III)を得た(IR(ヌジール): 1565 cm<sup>-1</sup>)。以下、この錯体を錯体Aと称する。

## 【0049】比較例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積150mLのガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを3.7mgと乾燥したトルエン80mLを入れ、混合攪拌した。

【0050】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1400rpmに調整後、エチレン圧により0.150m<sup>3</sup>/Lのトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液6.4mLを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を5K g/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を望薬で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0051】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧し

た。反応液中にはポリエチレン等の固体分は認められなかった。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

## 【0052】実施例1へ3

温度計及び攪拌装置を備えた内容積150mLのガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを3.7mgと乾燥したトルエン80mLと、表1に示した所定量のアミン化合物(またはアミド化合物)を入れ、混合攪拌した。

【0053】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1400rpmに調整後、エチレン圧により0.150m<sup>3</sup>/Lのトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液6.4mLを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を5K g/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を望薬で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0054】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液中にはポリエチレン等の固体分は認められなかった。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

## 【0055】

【表1】

実施番号	アミンまたはアミド <sup>(1)</sup>	ヘキセン-1活性		トリイソブチルアルミニウム	オリフィン <sup>(2)</sup> 分率 (wt%)				α-オレフィン <sup>(3)</sup>
		(kg/g-Cr/Al)	(kg/L-触媒溶液/h)	(g/g)	C4	C6	C8以上	(wt%)	
比較例1	なし	0.008	0.03	0	49.5	50.3	14.2	99.9	
実施例1	DABCO(wt)	4.01	19.1	0	0.3	97.2	2.5	99.5	
実施例2	NPM(wt)	5.27	25.0	0	1.9	95.9	2.2	99.3	
実施例3	NM(wt)	4.52	20.5	0	1.4	97.0	1.6	99.3	

(1) 1,4-ジシアジン[2,2,2]オクセン, (2) N-フェニルマレイミド, (3) N-メチルマレイミド.

(4) 0.03オリフィン中のヘキセン-1分率.

反応条件: 触媒A(8 μmol), iBu<sub>3</sub>Al(Al/O=120), エチレン(5K g/cm<sup>2</sup>), 80℃, 30分, 攪拌速度(1400rpm).

## 【0056】

【発明の効果】本発明によれば、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物と、アミン化合物またはアミド化合物からなるエチ

レンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
// C07B 61/00

識別記号  
300

FI  
C07B 61/00

(参考)  
300

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA06 AA08 BA21A  
BA21B BA27A BA27B BB08A  
BB08B BC04A BC16A BC16B  
BC35A BC58A BC58B BD01A  
BD03A BD12B BE01A BE01B  
BE02B BE05A BE13A BE13B  
BE14A BE14B BE21A BE25A  
BE32A BE33A BE33B CB47  
DA02 FA01 FB05  
4H006 AA02 AC21 BA09 BA14 BA44  
BA47 BA51  
4H039 CA19 CL19  
4J028 AA01A AB00A AC42A BA00A  
BA01B BB00A BB00B BB01B  
BC01B BC05B BC06B BC09B  
BC12B BC15B BC16B BC17B  
BC19B BC24B BC27B CB63C  
CB65C CB67C CB72C CB73C  
CB74C CB77C EB02 GA02